

die Stellung 1.4, so kann es nur ein einziges Mononitroprodukt liefern; die Bildung von zwei Mononitroprodukten würde unbedingt die Stellung 1.4 ausschliessen; besitzt es aber die Stellung 1.2 oder 1.3, so können sich verschiedene Mononitroprodukte bilden, die Bildung von zweien ist sogar wahrscheinlich. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass nur ein Mononitroderivat entsteht, wenigstens haben wir aus etwa 100 Grm. auf das sorgfältigste gereinigten Bibrombenzols ausser etwas öligen Producten und einer geringen Menge eines nicht in analysirbare Form zu bringenden Körpers nur das bei 84° schmelzende Nitrobibrombenzol erhalten. Damit ist nun allerdings noch nicht die 1.4 Stellung des Bibrombenzol bewiesen, da wir vielleicht nicht die richtigen Bedingungen zur Bildung von 2 isomeren Nitroprodukten getroffen haben, aber das gewonnene Resultat spricht doch ohne Frage zu Gunsten der Meyer'schen Ansicht.

Jetzt bliebe noch ein weiterer Versuch übrig, nämlich die Umwandlung des Bibrombenzols in Dimethylbenzol und Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure; denn die von V. Meyer ausgeführte Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure genügt für einen strengen Beweis nicht, da sich etwa gebildetes 1.2 Dimethylbenzol auf diese Weise nicht erkennen lässt. Auch die Phenolparasulfonsäure dürfte für die Stellung des Bibrombenzols von Wichtigkeit werden, seitdem Kekulé und Barbaglia<sup>1)</sup> gezeigt haben, dass jene Säure bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor Bichlorbenzol, anscheinend identisch mit dem direct entstehenden, liefert. Die nach dieser Richtung zu machenden Versuche sind im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen worden, und wird in nächster Zeit darüber das Nähere mitgetheilt werden.

#### 42. C. Graebe: Ueber Synthese des Phenanthrens.

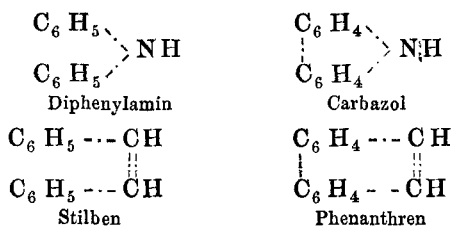
(Eingegangen am 15. Februar.)

Im Anschluss an die Ansichten, die ich in der letzten Nummer dieser Berichte über Phenanthren ausgesprochen habe, theile ich heute eine synthetische Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit, welche die Richtigkeit der damals nur als wahrscheinlich hingestellten Formel,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- CH} \\ | \qquad \qquad \qquad || \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- CH} \end{array}, \text{ beweist. Nach dieser steht das Phenanthren zum}$$

Stilben offenbar in derselben Beziehung wie das Carbazol zum Diphenylamin. Folgende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird dies leicht erkennen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. V. 875.

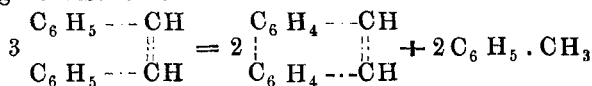


Da nun Carbazol, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, aus dem Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht, so war es mir wahrscheinlich, dass das Phenanthren in derselben Weise aus Stilben zu erhalten sei.

Ich habe deshalb Stilben durch eine mit Glasstücken angefüllte Glasröhre geleitet, welche auf einem Verbrennungsofen mit Bunsenschen Brennern stark geglüht wurde. Freier Wasserstoff trat bei diesem Versuch nicht auf, dagegen hatte sich viel Toluol gebildet, welches bei der Destillation des erhaltenen Produkts zwischen 110 bis 120° überging. Dann stieg der Siedepunkt rasch bis gegen 300°, und die Hauptmenge der festen Körper destillirte zwischen 310—340°. Aus dieser Portion liess sich durch nochmalige Destillation und Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung ein Kohlenwasserstoff isoliren, der in seinen Eigenschaften vollkommen mit Phenanthren übereinstimmte. Diese Reindarstellung war bei geringer Menge immer schwierig und zwar um so schwieriger, je mehr Stilben unverändert geblieben war.

Der Nachweis des Phenanthrens ist sehr leicht, wenn man es durch Oxydation in das Chinon verwandelt. Man kann dazu direkt das erhaltene Gemenge fester Kohlenwasserstoffe benutzen, da Stilben hierbei Benzoessäure liefert, die sich leicht vom Chinon trennen lässt. Das aus dem künstlich erhaltenen Phenanthren gewonnene Chinon war in jeder Beziehung identisch mit dem, welches ich früher beschrieben habe. Die Analyse gab ferner Zahlen, die scharf der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  entsprechen.

Da bei obigem Versuch kein Wasserstoff, aber Toluol auftrat, so lässt sich die Bildung des Phenanthrens aus Stilben durch folgende Gleichung veranschaulichen:

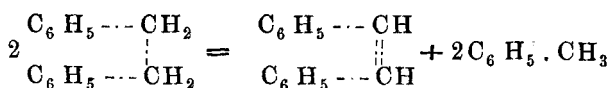


Ich habe ferner constatirt, dass das Phenanthren unter denselben Bedingungen auch aus Dibenzyl sich bildet. Es war dies nach obigem Resultat vorher zu erwarten, da Dreher und Otto<sup>2)</sup> schon früher

<sup>1)</sup> Diese Berichte V. 376.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 176.

nachgewiesen hatten, dass Dibenzyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Stilben und Toluol, entsprechend folgender Gleichung, liefert:



Der Versuch wurde einige Mal wiederholt und immer neben Stilben auch Phenanthren erhalten. Toluol war reichlich entstanden, freier Wasserstoff trat dagegen auch hier nur in sehr geringer Menge auf. Als sich bei einem Versuch die Temperatur sehr hoch gesteigert hatte, gelang es auch Anthracen aufzufinden, welches sich aus dem Toluol, entsprechend der Berthelot'schen Synthese, gebildet hatte.

Die Ausbeute von Phenanthren aus Dibenzyl war natürlich geringer wie aus Stilben, da sich nach obiger Gleichung aus ersterem nur halb so viel wie aus letzterem bilden kann.

Die Reaction, die zur Synthese des Carbazols und Phenanthrens geführt hat, und welche man als Diphenylbildung innerhalb des Moleküls bezeichnen kann, wird sich wahrscheinlich noch auf andere Verbindungen ausdehnen lassen. Ich vermute, dass sich in derselben Weise mit Leichtigkeit aus dem Diphenylmethan das Methylendiphenyl,

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{CH}_2$ , bilden wird, und hoffe bald hierüber berichten zu können.

Das Verhalten des Benzophenons beim Durchleiten durch glühende Röhren habe ich gleichfalls mit in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, doch scheint sich hier der Vorgang complicirter zu gestalten.

Königsberg i. Pr., 13. Februar 1873.

#### 43. C. Rammelsberg: Ueber die chemische Natur des Stauroliths.

(Vorgetr. v. Verf. in d. Sitzg. v. 10. Febr.)

Der Staurolith, ein durch seine Zwillingkrystalle ausgezeichnetes Mineral, ein Silikat von Thonerde, Eisen und wenig Magnesia, hat bei früheren Untersuchungen sehr abweichende Resultate geliefert. In einer im Jahre 1861 publicirten Arbeit über zehn verschiedene Staurolithe bewies der Verfasser, dass das Eisen in einigen Abänderungen ausschliesslich, in anderen grösstentheils Oxydul, nicht Oxyd sei, wie man geglaubt hatte, aber auch er fand die Menge der Kieselsäure von 30—50 pCt. variirend, während das Verhältniss von R:R<sup>II VI</sup> fast immer das von 1:2 blieb. Er sprach demnach die Vermuthung